

선형 고분자의 연속 완화시간 스펙트럼 결정

박승준 · 이일순 · 이성재* · 이승종†

서울대학교 화학공학과, *수원대학교 고분자공학과
(1996년 5월 27일 접수)

The determination of continuous relaxation time spectrum of linear polymer

Seung Joon Park, Isoon Lee, Seong Jae Lee*, and Seung Jong Lee†

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Polymer Engineering, Suwon University, Suwon 445-743, Korea

(Received May 27, 1996)

요 약

변형된 Maxwell 모델(modified generalized Maxwell model: MGMM)을 모의 데이터와 폴리스티렌의 동적 실험 데이터인 G' 과 G'' 에 적용하여 연속 완화시간 스펙트럼을 결정하였고, Maxwell 모델(generalized Maxwell model: GMM)을 사용했을 때 얻어지는 불연속 완화시간 스펙트럼과 비교하였다. MGMM과 GMM 모두 선형회귀 방법과 비선형회귀 방법을 사용하여 완화시간 스펙트럼을 결정하였는데, 비선형 방법을 사용했을 때 선형 방법에 비해 좀 더 만족스러운 결과를 얻을 수 있었다. 모의 데이터의 경우, 사용한 완화시간의 수가 많은 경우에는 MGMM과 GMM 모두 원래의 스펙트럼을 잘 재현했으나, 완화시간의 수가 작은 경우에는 MGMM이 GMM에 비해 원래의 완화시간 스펙트럼을 보다 잘 나타내었다. 또, 단분산성 폴리스티렌의 경우, MGMM과 GMM의 완화시간 스펙트럼이 모두 작은 완화시간 영역에서는 분자량에 무관했고, 큰 완화시간 영역에서는 분자량이 커질수록 스펙트럼이 완화시간이 커지는 쪽으로 이동하였다. 또, 두드러진 terminal 완화시간을 볼 수 있었다. 그러나, 다분산성 폴리스티렌의 경우에는 단분산성의 경우와는 달리 두드러진 terminal 완화시간을 볼 수 없었다. 그리고, MGMM의 파라미터 m 은 분자량 분포에 크게 의존함을 알 수 있었으며, 연속 완화시간 스펙트럼에서 계산된 불연속 완화시간 스펙트럼이 GMM에서 얻어진 불연속 완화시간 스펙트럼과 잘 일치함을 볼 수 있었다.

Abstract—Continuous relaxation time spectrum of modified generalized Maxwell model (MGMM) was obtained from simulated data and experimental G' and G'' of polystyrenes (PS), and compared with discrete relaxation time spectrum obtained by generalized Maxwell model (GMM). Relaxation spectra of MGMM and GMM were calculated using linear and nonlinear regression methods. The nonlinear regression method produced better results than the linear method. In the case of simulated data, MGMM and GMM have shown similar results in reproducing the original spectrum when the number of relaxation times used was sufficient, but relaxation spectrum of MGMM was closer to original spectrum than that of GMM when the number of relaxation times used was small. In the case of nearly monodisperse PS, relaxation spectra of MGMM and GMM were independent of molecular weight in the region of short relaxation time, but shifted to the direction of increasing relaxation time in the region of long relaxation time as the molecular weight increased. Relaxation spectrum of polydisperse PS did not show distinct terminal relaxation time observed in nearly monodisperse PS. Parameter m of MGMM was highly dependent on the molecular weight distribution. Discrete relaxation spectrum calculated from continuous spectrum of MGMM was in good agreement with spectrum of GMM.

Keywords: Continuous relaxation time spectrum, generalized Maxwell model, modified generalized Maxwell model, molecular weight distribution, polystyrene.

†To whom all correspondence should be addressed.

1. 서 론

완화시간 스펙트럼(relaxation time spectrum)은 선형 점탄성 유체 이론에서 가장 기본적인 양이다. 만일 이 스펙트럼을 알 수 있다면, 점도나 완화 탄성계수(relaxation modulus)등의 다른 물질 상수들을 어려움 없이 계산할 수 있다. 그러나, 완화시간 스펙트럼은 실험을 통하여 직접 얻을 수 있는 양이 아니라, 물질 상수를 측정하기 위한 실험에서 얻어진 결과를 가지고 계산을 해서 얻어지는 양이다. 완화시간 스펙트럼은 불연속적인 형태로 나타내거나 연속적인 형태로 나타낼 수 있다. 불연속적인 완화시간 스펙트럼은 고분자의 완화 현상을 유한한 개수의 완화시간으로 근사하여 설명하려고 하는 방법이다. 실제 고분자의 완화 현상이 불연속적이지는 않겠지만 유한한 개수의 완화시간을 사용하는 것이 실용적인 면에서는 타당할 수도 있을 것이다. 불연속적인 형태의 완화시간 스펙트럼은 식(1)과 같은 일반화된 Maxwell 모델(generalized Maxwell model: GMM)의 파라미터인 (τ_i, G_i)를 가지고 나타내는 방법이 많이 사용되고 있다[1-3].

$$G(t) = \sum_{i=1}^N G_i \exp(-t/\tau_i) \quad (1)$$

여기서 $G(t)$ 는 완화 탄성계수를 나타내고, τ_i 는 완화시간, G_i 는 완화시간 τ_i 에서의 탄성계수(elastic modulus)를 나타낸다. 모델 파라미터인 (τ_i, G_i)는 실험에서 얻어진 데이터를 fitting하여 결정할 수 있다. 모델 파라미터를 결정하기 위한 실험 데이터로는 완화 탄성계수를 직접 측정하여 사용할 수도 있지만, 완화 탄성계수를 측정하는 실험은 많은 오차를 수반하게 된다. 따라서, 완화 탄성계수를 직접 사용하는 방법보다는 실험 결과가 비교적 정확한 동적 실험을 통해서 얻어지는 저장 탄성계수(storage modulus)와 손실 탄성계수(loss modulus)를 이용하여 $G(t)$ 의 파라미터를 계산하는 방법을 사용하면 좀 더 정확한 결과를 얻을 수 있다. 동적 실험 데이터를 사용하여 (τ_i, G_i)를 구하는 경우에는, 식(1)과 같이 함수 형태를 가정한 후, 이 함수를 변환하여 얻어진 저장 탄성계수와 손실 탄성계수를 사용하여 실험에서 얻어진 데이터를 fitting함으로써 (τ_i, G_i)를 결정할 수 있다.

파라미터를 결정하는 방법에는 먼저 τ_i 의 값들을 미리

결정한 후 G_i 를 결정하는 선형회귀 방법과 τ_i 와 G_i 모두를 변수로 놓고 결정하는 비선형회귀 방법이 있다. 선형회귀 방법의 경우에는 완화시간을 미리 결정하기 때문에 실제 고분자의 최적의 완화시간을 결정할 수 없다. 따라서, 많은 수의 완화시간을 사용하여 fitting을 해서 오차를 줄여야 한다. 그러나, 이 문제는 수학적으로 ill-posed 문제이기 때문에 실제로 사용 가능한 완화시간의 수는 제한되게 된다[4]. 즉, 완화시간의 수가 커짐에 따라 파라미터 값을 구하기 위해 사용되는 행렬이 singular해지고, 주어진 완화시간에서의 G_i 값이 음수가 나타나기 때문에 파라미터 수를 크게 하는 것은 매우 힘들어진다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 여러 가지의 방법이 제안되었다. Honerkamp등은 regularization 방법을 사용하여 매우 많은 수의 파라미터 값들을 얻을 수 있었고[5-8], Mead는 regularization 파라미터를 가정하는 방법을 사용하여 완화시간 스펙트럼을 결정하였다[9]. 또, Emri와 Tschoegl은 완화시간의 범위를 제한하는 방법을 사용하여 파라미터 값을 결정하였다[10-12].

비선형 회귀 방법의 경우에는 τ_i 와 G_i 모두를 변수로 놓기 때문에 고분자의 최적의 (τ_i, G_i)를 결정할 수 있다. 그러나, 이 경우에도 완화시간의 개수가 커지면 G_i 가 음수가 나오는 경우가 생기게 된다. 그러나, 비선형 방법의 경우에는 주어진 개수의 완화시간에서는 최적의 값을 계산할 수 있기 때문에 적은 수의 파라미터를 가지고 고도 좀 더 좋은 fitting을 할 수 있게 된다. Winter등은 비선형 방법을 사용하여 분자량 분포가 좁은 폴리스티렌의 불연속적인 완화시간 분포를 구하였고[13, 14], Orbey와 Dealy는 선형 회귀 방법, 비선형 회귀 방법과 regularization 방법을 각각 비교하였다[15].

연속적인 완화시간 스펙트럼을 결정하는 경우에도 불연속적인 경우와 같이 완화시간 스펙트럼의 형태를 미리 가정하고, 이것을 이용하여 저장 탄성계수와 손실 탄성계수를 계산한 후에 실험 값을 fitting함으로써 완화시간 스펙트럼을 결정할 수 있다. 연속 완화시간 스펙트럼을 결정하기 위해서 사용되는 함수의 형태는 여러 가지가 있지만, 간단한 형태인 썸(wedge)형태, 상자(box)형태와 log normal 형태가 많이 사용되었다[1, 16]. 그러나, 이런 간단한 함수 형태는 결정해야 하는 파라미터 수는 작지만 완화시간 스펙트럼을 너무 단순하게 표현하고 있기 때문에 실제 고분자의 완화 현상을 제대로 나타낼 수 없다. 또, Winter등은 불연속 완화시간 스

펙트럼에서 얻어진 결과를 응용하여 BSW 스펙트럼이라는 연속 스펙트럼을 제안하였다[17, 18]. 그러나, BSW 스펙트럼은 최대 완화시간보다 큰 완화시간 영역을 전혀 고려하지 않기 때문에 낮은 주파수 영역을 제대로 표현할 수 없었다. 연속 완화시간 스펙트럼을 구하는 또 하나의 방법으로는 $G(t)$ 등의 다른 측정 가능한 양을 미분 등의 조작을 통해서 근사 완화시간 스펙트럼을 얻는 것이다[1, 19]. 이 방법을 사용하는 경우 오차를 줄이기 위해서는 실험 데이터에 많은 차수의 미분을 해야 한다. 그러나, 실험 데이터에 많은 차수의 미분을 하는 것은 실제로 불가능하다. 이런 어려움은 변형된 Maxwell 모델(modified generalized Maxwell model: MGMM)을 사용하면 해결할 수 있다[20]. 이 방법은 근사 완화시간 스펙트럼의 파라미터를 실험 데이터의 fitting을 통해 다시 구하기 때문에 오차를 줄일 수 있다. 따라서, MGMM을 이용하면 다른 유변물성을 계산하는 경우에도 미분 조작을 통한 단순한 근사 방법보다는 좀더 정확한 결과를 얻을 수 있게 된다. 불연속 스펙트럼을 사용하면 완화시간이 정의되지 않은 부분의 스펙트럼 값은 정의된 부분의 값을 사용하여 내삽을 해야 한다. 그러나, MGMM은 모든 완화시간에서 정의되는 연속 스펙트럼이기 때문에 이런 내삽이 필요 없다. MGMM의 연속 완화시간 스펙트럼은 GMM의 경우와 유사하게 주어진 완화시간에서의 weight 값을 사용하여 결정할 수 있다. 그러나, MGMM의 경우에는 이 weight 값이 그 완화시간에서의 스펙트럼을 나타내지는 않는다. MGMM의 완화시간과 weight 역시 선형회귀 방법과 비선형회귀 방법을 이용하여 구할 수 있다.

본 논문에서는 선형 회귀 결과를 초기 예상 값으로 사용한 비선형 회귀 방법을 이용하여 GMM과 MGMM을 모의 데이터와 여러 가지 분자량 분포를 갖는 폴리스티렌의 동적실험 결과에 적용하여 얻어진 불연속 완화시간 스펙트럼과 연속 완화시간 스펙트럼을 비교하고, MGMM 파라미터의 분자량 분포 의존성을 검토하였다.

2. 이론적 배경

고분자 물질의 선형 점탄성은 N개의 Maxwell 요소가 평행하게 연결되어 있는 모델을 사용하여 나타낼 수 있다. 각각의 요소는 탄성계수 G_i 와 완화시간 τ_i 를 이용하여 표현할 수 있다. 따라서, Maxwell 모델을 사용하

여 고분자의 선형 점탄성을 나타내기 위해서는 τ_i 와 G_i 로 이루어지는 불연속적인 완화시간 스펙트럼을 알고 있어야만 한다. 불연속적인 완화시간 스펙트럼은 N의 개수가 무한대로 커지게 되면 연속적인 완화시간 스펙트럼이 된다. 완화 탄성계수 $G(t)$ 와 완화시간 스펙트럼과의 관계는 식(2)에 의하여 주어진다[2].

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \exp(-t/\tau) d\ln \tau \quad (2)$$

여기서, $H(\tau)$ 는 완화시간 스펙트럼을 나타낸다. 또, 저장 탄성계수 G' 과 손실 탄성계수 G'' 는 $H(\tau)$ 를 사용하여 식(3), (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{(\omega\tau)^2}{1+(\omega\tau)^2} d\ln \tau \quad (3)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} d\ln \tau \quad (4)$$

N의 값이 유한한 Maxwell 모델을 사용하는 경우, 완화시간 스펙트럼 $H(\tau)$ 는 식(5)와 같은 불연속적인 형태로 나타내어진다.

$$H(\tau) = \sum_i^N G_i \tau_i \delta(\tau - \tau_i) \quad (5)$$

따라서, 식(5)와 같은 형태의 스펙트럼을 사용하는 경우 G' 과 G'' 은 다음과 같다.

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \frac{(\omega\tau_i)^2}{1+(\omega\tau_i)^2} \quad (6)$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \frac{\omega\tau_i}{1+(\omega\tau_i)^2} \quad (7)$$

그러나, 완화시간 스펙트럼은 실험을 통해서 직접 얻을 수 있는 것이 아니고, 실험에서 얻어진 다른 양을 가지고 계산을 해서 얻어지는 양이다. 따라서, 적당한 실험 데이터를 필요로 한다. $G(t)$ 의 경우는 측정 시에 순간적인 변형을 가하기가 쉽지 않기 때문에 많은 오차가 생길 수 있다. 따라서, 완화시간 스펙트럼을 계산하기 위한 실험 데이터로는 G' 과 G'' 이 많이 사용된다. 완화시간 스펙트럼을 이용하면 영점점도(zero shear viscosity)는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} H(\tau) d\tau \tag{8}$$

2. 1. 일반화된 Maxwell 모델의 불연속 완화시간 스펙트럼 결정

동적 실험을 통하여 얻어진 G' 과 G'' 을 식(6)과 (7)을 사용하여 fitting하면 불연속적인 완화시간 스펙트럼 (τ_i, G_i)를 결정할 수 있다. 파라미터 (τ_i, G_i)는 선형회귀와 비선형회귀 방법을 사용하여 구할 수 있다.

2. 1. 1. 선형회귀 방법

선형 회귀 방법을 사용하여 파라미터를 결정하는 방법은 먼저 완화시간 τ_i 를 정한 후에 G_i 를 결정하는 것이다. 실험에서 얻어진 M 개의 G' 과 G'' 데이터를 사용하여 N 개의 G_i 를 결정하기 위해서는 먼저 N 개의 τ_i 를 미리 결정해야 한다. 일반적으로 τ_i 는 로그 축을 따라서 등간격으로 설정한다. G_i 는 다음과 같은 최소제곱법(least-squares)을 사용하여 결정할 수 있다[21].

$$\sum_{j=1}^M \left[\left(\sum_{i=1}^N G_i \frac{(\omega_j \tau_i)^2}{1 + (\omega_j \tau_i)^2} - G'(\omega_j) \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^N G_i \frac{\omega_j \tau_i}{1 + (\omega_j \tau_i)^2} - G''(\omega_j) \right)^2 \right] = \text{Min} \tag{9}$$

식(9)를 각각의 G_i 에 대해서 미분하면 정규 방정식(normal equations)이 얻어진다. 정규 방정식은 일반적인 Gauss 소거법을 사용하여 풀 수 있다. 그러나, 많은 경우에 정규 방정식을 풀기 위해서 사용되는 행렬은 pivot값이 0이 되는 singular한 경우가 생긴다. 따라서, 이런 문제를 해결하기 위해서 singular value decomposition(SVD) 방법이 많이 사용되고 있다 [22]. 식(9)에 SVD를 적용하여 G_i 를 결정하기 위해서는 다음과 같이 정의되는 $2M \times N$ 행렬 A 와 $2M \times 1$ 행렬 B 가 결정되어야 한다[5, 15].

$$\begin{aligned} A \cdot G &= B \\ G &= (G_i) \\ A_{ji} &= \frac{(\omega_j \tau_i)^2}{1 + (\omega_j \tau_i)^2} \end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned} A_{(j+M)i} &= \frac{\omega_j \tau_i}{1 + (\omega_j \tau_i)^2} \\ B_j &= G'(\omega_j), B_{(j+M)} = G''(\omega_j) \\ j &= 1, \dots, M; i = 1, \dots, N \end{aligned}$$

SVD를 적용하면 행렬 A 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$A = U \cdot W \cdot V^T \tag{11}$$

여기서, U 는 열직교 행렬(column orthogonal matrix), W 는 singular value를 원소로 하는 $M \times M$ 대각 행렬(diagonal matrix)이고 V 는 $M \times M$ 직교행렬(orthogonal matrix)이다. 따라서, G_i 는 다음과 같이 결정할 수 있다.

$$G_i = \sum_{k=1}^N \frac{1}{W_{kk}} V_{ik} (U_k \cdot B) \tag{12}$$

따라서, 식(12)에서 얻어진 탄성계수 G_i 와 미리 설정한 완화시간 τ_i 를 이용하여 불연속 완화시간 스펙트럼을 결정할 수 있다.

2. 1. 2. 비선형 회귀 방법

비선형 방법을 사용하여 완화시간 스펙트럼을 구하는 경우에는 τ_i 와 G_i 모두를 변수로 놓아야 한다. 식(9)를 만족시키는 (G_i, τ_i)는 식(13)과 (14)의 조건을 사용하여 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial G_i} \sum_{i=1}^M \left[\left(\sum_{i=1}^N G_i \frac{(\omega_j \tau_i)^2}{1 + (\omega_j \tau_i)^2} - G'(\omega_j) \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^N G_i \frac{\omega_j \tau_i}{1 + (\omega_j \tau_i)^2} - G''(\omega_j) \right)^2 \right] &= 0 \end{aligned} \tag{13}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau_i} \sum_{i=1}^M \left[\left(\sum_{i=1}^N G_i \frac{(\omega_j \tau_i)^2}{1 + (\omega_j \tau_i)^2} - G'(\omega_j) \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^N G_i \frac{\omega_j \tau_i}{1 + (\omega_j \tau_i)^2} - G''(\omega_j) \right)^2 \right] &= 0 \end{aligned} \tag{14}$$

식(13)과 (14)는 $2N$ 개의 비선형 방정식을 이루고 있다.

따라서, 선형회귀 방법과는 달리 비선형회귀 방법에서는 방정식을 풀기 위해서 τ_i 와 G_i 의 초기 예상값을 설정해 주어야 한다. 초기 예상값이 적절하지 못하면 정확한 해를 구하기가 어렵기 때문에 초기값을 어떻게 설정하는가가 중요한 역할을 한다. 또, 완화시간 τ_i 의 개수도 파라미터를 결정할 때의 수렴성에 영향을 준다. 본 계산에서는 τ_i 와 G_i 의 초기 예상값을 선형회귀에서 얻어진 값을 사용하였다. 선형회귀 방법도 완화시간의 수만 충분하다면 그런 대로 만족스러운 fitting을 할 수 있기 때문에 비선형 방법의 초기 예상값으로 사용하는 것은 무리가 없을 것이다. 비선형 방법을 사용하더라도 완화시간의 개수가 너무 커지게 되면 계산에서 얻어진 G_i 가 음수가 나타나게 된다. 따라서, 적절한 개수의 완화시간을 사용해야 한다. 본 계산에서는 일반적으로 수렴성이 좋은 것으로 알려진 Levenberg-Marquardt 방법을 사용하여 파라미터 (τ_i, G_i)를 결정하였다[22]. GMM의 완화시간 스펙트럼이 결정되면 영점점도는 식(5)와 (8)을 사용하여 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\eta_0 = \sum_i^N G_i \tau_i \quad (15)$$

2.2. 변형된 Maxwell 모델의 연속 완화시간 스펙트럼의 결정

일반화된 Maxwell 모델의 완화시간의 수를 무한대로 증가시키면 연속적인 스펙트럼을 얻을 수 있다. 그러나, 실제로 완화시간의 수를 무한대로 증가시키는 것은 불가능하다. 따라서, 연속적인 스펙트럼을 구할 때는 다른 양을 통한 근사 방법이 많이 사용되었다. 근사 완화 스펙트럼을 구하는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫번째 방법으로는 $G(t)$ 등의 다른 측정 가능한 양에 미분 등의 조작을 통해서 근사 완화 스펙트럼을 얻는 것이다. 또 하나의 방법은 완화시간 스펙트럼의 함수 형태를 미리 결정한 후에 이것을 통해 계산된 G' 과 G'' 을 사용하여 실험에서 얻어진 양을 fitting하여 함수의 파라미터를 구한 후에 이를 이용하여 연속 완화시간 스펙트럼을 구하는 것이다. 본 논문에서는 미분 조작을 통해서 얻어진 완화시간 스펙트럼을 변형하여 함수 형태를 가정한 후, 이 함수의 파라미터를 구해서 연속 완화시간 스펙트럼을 결정하였다. Schwarzl와 Staverman의 inversion transform 방법을 사용하면 완화 탄성계수로부

터 유한 차원의 근사 완화시간 스펙트럼을 다음과 같이 구할 수 있다[1].

$$H_m(\tau) = \frac{(-1)^m}{(m-1)!} D_t^{(m)} G(t) |_{t=m\tau} \quad (16)$$

여기서 m 은 근사 차수이며

$$D_t^{(m)} = D_t(D_t - 1)(D_t - 2) \cdots (D_t - m + 1) \quad (17)$$

은 factorial function으로 다음과 같이 정의된다.

$$D_t^m = \frac{d^m}{d \ln^m t} \quad (18)$$

이 식을 사용하면 무한차원으로 확장할 수 있으나, 현실적으로는 실험 데이터가 많지 않기 때문에 3차 이상의 근사는 사용하지 않는다. 이 근사 방법에 의해서 3차까지의 완화시간 스펙트럼을 구해보면 다음과 같다.

$$H_1(\tau) = -\frac{dG(t)}{d \ln t} |_{t=\tau} \quad (19)$$

$$H_2(\tau) = -\frac{dG(t)}{d \ln t} + \frac{d^2G(t)}{d \ln^2 t} |_{t=2\tau} \quad (20)$$

$$H_3(\tau) = -\frac{dG(t)}{d \ln t} + \frac{3}{2} \frac{d^2G(t)}{d \ln^2 t} - \frac{1}{2} \frac{d^3G(t)}{d \ln^3 t} |_{t=3\tau} \quad (21)$$

이것을 일반화된 Maxwell 모델의 완화 탄성계수에 적용하면 다음과 같은 완화시간 스펙트럼의 근사식을 계산할 수 있다.

$$H_m(\tau) = \frac{1}{(m-1)!} \sum_{i=1}^N G_i \left(\frac{m \tau}{\tau_i} \right)^m \exp \left[-\frac{m \tau}{\tau_i} \right] \quad (22)$$

여기서 m 은 근사 차수를 나타내기때문에 정수 값을 취하게 된다. 그렇지만, 이렇게 얻어진 근사 완화시간 스펙트럼을 다시 새로운 함수의 형태로 간주한다면 m 을 근사 차수가 아닌 하나의 파라미터로 간주할 수 있다. 즉, m 이 정수 값뿐만 아니라 실수 값을 취한다고 간주하면 식(22)를 새로운 완화시간 스펙트럼의 함수 형태로 생각할 수 있게 된다. m 이 실수 값을 취한다고 하면 식(22)는 다음과 같이 바뀌 쓸 수 있다[20].

$$H_m(\tau) = \frac{1}{\Gamma(m)} \sum_{i=1}^N H_i \left(\frac{m \tau}{\tau_i} \right)^m \exp \left[-\frac{m \tau}{\tau_i} \right] \quad (23)$$

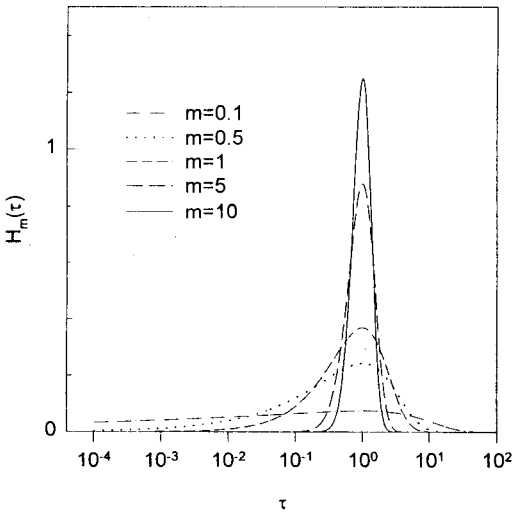


Fig. 1. Relaxation spectrum functions at various values of m ($\tau_i=1$, $H_i=1$ and $N=1$).

여기서, Γ 는 gamma 함수를 의미하고 H_i 는 주어진 완화시간 τ_i 에서의 weight를 의미한다. 식(23)의 완화시간 스펙트럼은 $\tau=\tau_i$ 일 때 최대값을 갖고, m 의 값이 커질수록 함수의 폭이 좁아지게 된다. m 에 따른 함수의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 식(23)을 보면 이 완화시간 스펙트럼은 일반화된 Maxwell 모델의 완화시간 스펙트럼인 delta 함수를 분포를 가진 함수로 나타낸 것이다. 따라서, 식(3)과 (4)를 사용하면 파라미터 값이 m 일 때의 저장 탄성계수 G_m' 과 손실 탄성계수 G_m'' 은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$G_m'(\omega) = \int_0^\infty H_m(\tau) \frac{\omega^2 \tau}{1+(\omega\tau)^2} d\tau \quad (24)$$

$$G_m''(\omega) = \int_0^\infty H_m(\tau) \frac{\omega}{1+(\omega\tau)^2} d\tau \quad (25)$$

식(24)과 (25)에 식(23)을 대입하여 계산하면 다음과 같다.

$$G_m'(\omega) = \frac{1}{\Gamma(m)} \sum_{i=1}^N H_i \left[\int_0^\infty X^m \exp(-X) f'(\omega, \frac{\tau_i}{m} X) \frac{\tau_i}{m} dX \right] \quad (26)$$

$$G_m''(\omega) = \frac{1}{\Gamma(m)} \sum_{i=1}^N H_i$$

$$\left[\int_0^\infty X^m \exp(-X) f''(\omega, \frac{\tau_i}{m} X) \frac{\tau_i}{m} dX \right] \quad (27)$$

여기서, $X = m\tau/\tau_i$ 이고 f 와 f' 은 다음과 같이 정의된다.

$$f'(\omega, \tau) = \frac{\omega^2 \tau}{1+(\omega\tau)^2} \quad f''(\omega, \tau) = \frac{\omega}{1+(\omega\tau)^2} \quad (28)$$

식(23)을 이용하여 완화시간 스펙트럼을 결정하기 위해서는 완화시간에 따른 H_i 를 결정해야 한다. H_i 를 결정하는 방법은 불연속 스펙트럼을 구할 때 G_i 를 구하는 방법과 동일하다. 즉, 선형 방법을 사용하기 위해서는 먼저 완화시간을 먼저 결정한 후에 그 완화시간에 해당하는 H_i 를 결정하면 되고, 비선형 방법의 경우에는 τ_i 와 H_i 를 동시에 구해야 한다. 그렇지만, 이 경우에는 식(26)과 (27)의 적분을 먼저 계산을 해야 한다. 이 적분 식은 Gauss-Laguerre quadrature를 사용하면 쉽게 계산할 수 있다(22). 또, 식(23)에서 얻어진 연속 완화시간 스펙트럼과 식(8)를 이용하면 영점점도를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\eta_0 = \sum_i^N H_i \tau_i \quad (29)$$

식(29)는 불연속 스펙트럼에서 사용된 식(15)와 동일한 형태를 보인다. 그러나, 얻어진 파라미터 값이 다르기 때문에 동일한 영점점도를 나타내지 않는다.

3. 실험

본 연구에서는 분자량 분포가 매우 좁은 폴리스티렌과 비교적 분자량 분포가 큰 범용 폴리스티렌을 사용하였다. 분자량 분포가 좁은 폴리스티렌의 경우는 Schausberger 등의 실험 데이터를 사용하였고(24), 분자량 분포가 넓은 범용 폴리스티렌은 (주)미원유화에서 생산된 것을 사용하였다. 각각의 폴리스티렌의 무게 평균 분자량(M_w)과 다분산 지수(polydispersity index: PI)를 Table 1에 나타내었다.

각각의 시료는 직경 25(mm), 두께 2(mm)의 주형(mold)을 사용하여 시편으로 만들었고, 유변물성은 Rheometrics사의 RMS-800을 사용하여 측정하였다. 동적 실험은 parallel-plate를 사용하여 160-220℃의 온도 범위에서 실시하였다. 모든 실험은 폴리스티렌의

Table 1. Weight average molecular weight and polydispersity index of polydisperse and nearly monodisperse polystyrene samples.

	PS1	PS2	PS3	PS4
M_w	283,000	292,000	757,000	2,540,000
PI	3.08	1.09	1.09	1.13

열적 안정성을 고려하여 질소 상태에서 실시하였다. 이렇게 여러 온도에서 얻어진 저장 탄성계수와 손실 탄성계수를 시간-온도 중첩 원리(time-temperature superposition principle)를 사용하여 기준 온도 180°C에서의 master 곡선으로 만들었다(2, 3).

4. 결과 및 토론

4.1. 모의 데이터를 통한 변형된 Maxwell 모델의 타당성 검토

변형된 Maxwell 모델(modified generalized Maxwell model; MGMM)의 타당성을 모의 데이터를 사용하여 검토하였다. 완화시간 스펙트럼은 식(30)과 같이 정의된 일반화된 Maxwell 모델(generalized Maxwell model; GMM)의 불연속 스펙트럼을 사용하였다(5).

$$G_i = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \left[\exp\left(-1/2(\ln \tau_i - \ln \tau_1)^2\right) + \exp\left(-1/2(\ln \tau_i - \ln \tau_2)^2\right) \right]$$

$$\tau_i = \tau_{\min} \left(\frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}} \right)^{i-1/N-1} \quad i = 1 \dots 100 \quad (30)$$

$$\tau_1 = 5 \times 10^{-2} \quad \tau_2 = 5 \quad \tau_{\min} = 1 \times 10^{-3}$$

$$\tau_{\max} = 1 \times 10^2 \quad N = 100$$

이 완화시간 스펙트럼은 불연속 스펙트럼이지만 완화시간 사이의 간격이 좁기 때문에 스펙트럼의 형태는 연속 완화시간 스펙트럼과 거의 동일하다고 볼 수 있다. 이 완화시간 스펙트럼을 가지고 식(6)과 (7)을 사용하여 G' 과 G'' 을 계산하였고, 계산된 G' 과 G'' 에 4%의 임의의 error를 첨가하였다. 먼저, GMM을 사용하여 미리 정해진 완화시간에서의 탄성계수를 선형 방법으로 결정하였다. 이것을 초기 예상 값으로 사용한 비선형 방법으

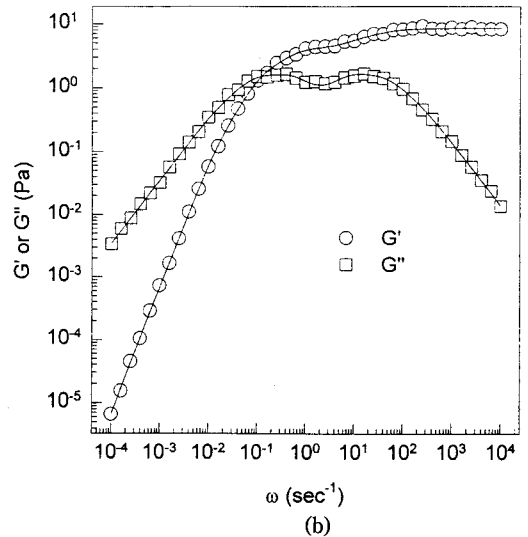
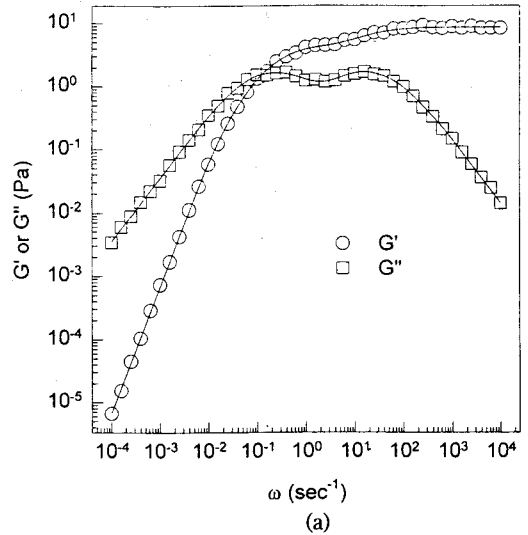


Fig. 2. Dynamic moduli of simulated data: symbols are calculated from Eq. (6),(7) with relaxation moduli in Eq. (30) and lines are calculated by GMM: (a) $N=12$, (b) $N=6$.

로 불연속적인 완화시간 스펙트럼 (τ_i, G_i)를 구했다. 또, MGMM의 경우에도 GMM과 같이 선형 방법과 비선형 방법으로 연속 완화시간 스펙트럼 $H(\tau)$ 를 구했다. MGMM으로 연속 스펙트럼을 결정할 때 m 은 2.0을 사용하였다. 사용한 완화시간의 수가 얻어지는 스펙트럼에 미치는 영향을 보기 위해서 GMM과 MGMM 모두 6개와 12개의 완화시간을 사용하여 최적의 파라미터를 결

정하였다. 비선형 방법으로 얻어진 GMM 파라미터를 사용하여 계산된 G' 과 G'' 을 원래의 error가 포함된 G' , G'' 과 함께 Fig. 2에 나타내었다. MGMM을 사용하여 얻어진 fitting 결과는 GMM에서 얻어진 결과와 거의 유사하기때문에 따로 나타내지 않았다. 이것은 모의 데이터의 경우에는 GMM과 MGMM이 데이터 fitting의 면으로만 본다면 큰 차이가 없음을 보여준다. 즉, 두 모델이 데이터를 비교적 정확하게 fitting함을 볼 수 있다. 또, $N=6$ 인 경우와 $N=12$ 인 경우에 얻어지는 결과가 거의 일치하는 것을 보면, fitting 측면으로는 사용하는 완화시간의 수에도 그리 크게 의존하지 않음을 볼 수 있다. 그러나, 원래의 완화시간 스펙트럼을 계산하는 면으로 본다면 많은 차이를 볼 수 있다. 먼저 GMM의 경우는 불연속 스펙트럼이 얻어지고, MGMM의 경우는 연속 스펙트럼이 얻어진다. 따라서, 두 모델에서 얻어진 스펙트럼을 그대로 비교할 수는 없다. 그러므로, MGMM에서 얻어진 연속 스펙트럼을 불연속 스펙트럼으로 변환하여 비교해야 한다. 연속 스펙트럼은 불연속 스펙트럼으로 식(31)과 같이 근사할 수 있다(19).

$$G_i = H(\tau_i) \ln a \tag{31}$$

여기서 a 는 이웃한 완화시간의 비를 나타낸다. 또, 불연속 스펙트럼의 경우에는 완화시간의 수에 따라서 얻어지는 탄성계수의 값이 달라지기 때문에 이것을 고려하기 위해서는 식(32)와 같이 정의된 값으로 정규화하여 사용해야 한다. 즉, 비선형 방법으로 얻어진 탄성계수 G_i 를 s_0 로 나누어서 비교해야 한다(15).

$$s_0 = \frac{\ln(\tau_{max}/\tau_{min})}{N} \tag{32}$$

여기서, τ_{max} , τ_{min} 는 각각 fitting에 사용한 최대, 최소 완화시간이고, N 은 사용한 완화시간의 개수이다. 스펙트럼을 결정하기 위해서 사용한 완화시간의 개수가 줄어들면 하나의 완화시간에 여러개의 완화시간의 기여가 합쳐져서 나타나기 때문에 동일한 범위의 완화시간을 사용한다면 완화시간의 개수를 고려해서 탄성계수를 비교하여야 한다. 그러나, 실제로 탄성계수를 비교할 때는 s_0 의 상대적인 값만이 중요하기 때문에, 원래의 완화시간 스펙트럼의 s_0 값을 1로 보고 비선형 방법에 의해서 계산된 탄성계수 값을 정규화 하는 s_0 를 구하였다. 본 계산에서는 동일한 범위의 완화시간을 사용했기 때문에 s_0 값은

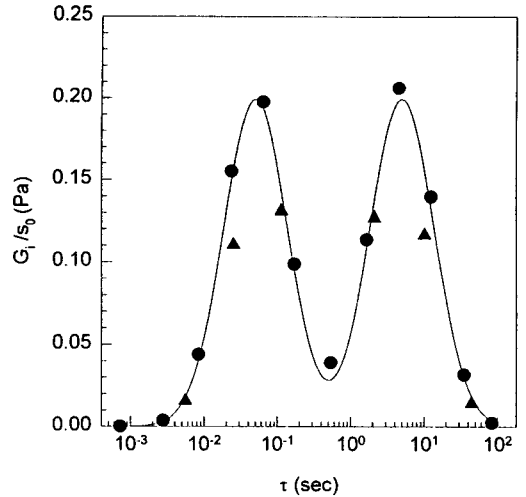


Fig. 3. Relaxation spectrum obtained by GMM with different number of relaxation times (N). Line is original spectrum ($s_0=1$), ● $N=12$ ($s_0=8.33$), ▲ $N=6$ ($s_0=16.7$).

사용한 완화시간의 개수에 반비례한다. Fig. 3에 GMM을 사용하여 비선형 방법으로 얻어진 G/s_0 와 원래의 스펙트럼을 나타내었다. 이것을 보면 완화시간의 수가 12개인 경우에는 대체적으로 원래의 스펙트럼을 재현함을 볼 수 있다. 그러나, 완화시간의 수가 6개인 경우에는 원래의 스펙트럼을 재현하기에는 부족함을 볼 수 있다. 왜냐하면 동일한 완화시간에서는 유사한 탄성계수 값을 나타내지만 완화시간의 수가 작기 때문에 얻어진 스펙트럼이 두개의 peak를 갖지 않고 하나의 peak를 갖는 것으로 생각할 수밖에 없다. 따라서 사용하는 완화시간의 수가 충분하지 못하면 정확한 형태의 스펙트럼을 얻을 수 없게 된다.

Fig. 4에 MGMM으로 계산된 연속 스펙트럼에 식(31)을 적용하여 구한 불연속 스펙트럼과 원래의 불연속 스펙트럼을 비교하였다. Fig. 4를 보면 완화시간이 12개인 경우에는 작은 완화시간 영역에서 원래의 경우보다 큰 탄성계수 값이 얻어졌다. 그렇지만 전체적으로 두개의 peak를 잘 재현하고, 원래의 완화시간 스펙트럼과 일치함을 보여주고 있다. 또, 완화시간이 6개인 경우에도 두개의 peak를 충분히 표현할 수 있음을 볼 수 있다. 따라서, 사용하는 완화시간의 수가 작은 경우에는 GMM의 경우보다는 MGMM을 사용하는 것이 스펙트럼의 경향성을 좀 더 잘 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

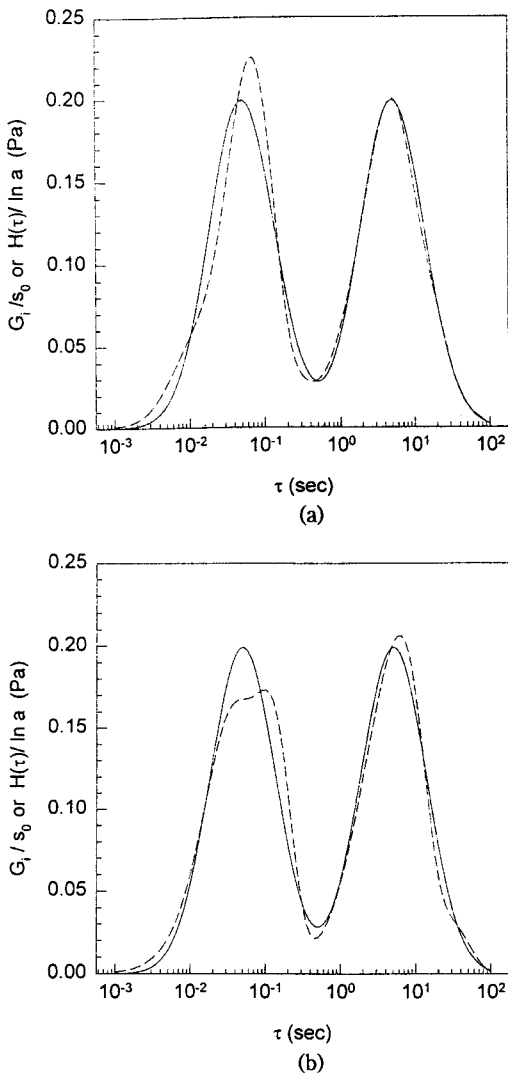


Fig. 4. Relaxation spectrum obtained by MGMM with different number (N) of relaxation times. Solid line is original spectrum ($s_0=1$) and dashed line is calculated by MGMM ($m=2.0, \ln a=0.115$) (a) $N=12$, (b) $N=6$.

즉, MGMM을 사용하여 완화시간 스펙트럼을 결정하는 것이 충분히 타당성을 갖음을 알 수 있다. 불연속 스펙트럼의 경우에는 정해진 완화시간 이외의 영역에서의 탄성계수를 구하기 위해서는 완화시간이 정해진 곳에서의 탄성계수 값을 사용한 내삽(interpolation)을 해야 한다. 따라서, Fig. 4에 나타난 바와 같이 사용한 완화시간의 수가 작은 경우에는 완화시간이 정의되지 않은 부분

의 정보가 없기 때문에 완화시간 스펙트럼의 경향성을 제대로 표현할 수 없다. 그러나, MGMM의 경우에는 모든 완화시간에서 스펙트럼이 정의되고 있기 때문에 이런 내삽의 과정이 필요 없다. 따라서, 적은 수의 완화시간을 사용하더라도 완화시간 스펙트럼의 경향성을 잘 나타낼 수 있다. 또, 계산상의 편리함 때문에 불연속 스펙트럼이 필요한 경우에는 식(31)의 근사 방법을 사용하여 쉽게 계산해 낼 수 있다.

4.2. 폴리스티렌의 완화시간 스펙트럼 결정

동적 실험 데이터인 G' 과 G'' 을 사용하여, Table 1에 나타낸 바와 같은 분자량 분포가 매우 좁은 폴리스티렌과 분자량 분포가 비교적 넓은 범용 폴리스티렌의 GMM 파라미터 (τ_i, G_i)와 MGMM 파라미터 m 과 (τ_i, H_i)를 구했다.

파라미터 값을 먼저 선형회귀 방법을 사용하여 결정하였다. 선형회귀 방법은 먼저 τ_i 를 결정한 후에 G_i 또는 H_i 를 결정하기 때문에 먼저 결정된 τ_i 값이 실험 데이터를 잘 fitting 할 수 있는 값인 경우에는 만족스러운 결과를 얻을 수 있지만 그렇지 않은 경우에는 fitting이 매우 부정확하게 된다. 그렇지만, fitting결과가 그리 만족스럽지 못한 경우라도 다음에 계산할 비선형회귀 방법의 초기 예상 값으로는 충분한 역할을 한다고 생각할 수 있다. 선형회귀 방법과 비선형회귀 방법의 차이를 보이기 위해 Fig. 5에 MGMM을 사용했을 때 PS3의 선형회귀 결과와 비선형회귀 결과를 나타내었다. 선형 방법의 τ_i 들은 τ_{max} 와 τ_{min} 의 시간범위에서 중간격으로 설정하였는데, τ_{max} 와 τ_{min} 은 실험에서 측정된 최소 주파수 ω_{min} 과 최대 주파수 ω_{max} 의 역수로 결정하였다[21]. 이것은 GMM의 경우에도 동일하게 적용하였다. Fig. 5를 보면 선형 방법의 경우에는 fitting결과가 실험 데이터와 많이 벗어남을 볼 수 있다. 이것은 처음에 설정된 τ_i 가 임의로 선정된 값이기 때문에 고분자의 완화 현상을 나타내는 데 적절하지 않음을 보여준다. 그러나, 이 결과를 초기 예상 값으로 사용한 비선형 방법을 이용하여 얻어진 fitting결과는 실험 데이터와 거의 일치함을 볼 수 있다. 이것은 같은 수의 완화시간을 사용하더라도 완화시간의 위치에 따라서 fitting의 정확도가 달라짐을 나타낸다. 즉, 비선형 방법을 사용하면 주어진 수의 완화시간에서 고분자의 완화 현상을 나타낼 수 있는 최적의 완화시간을 결정할 수 있다. 또, 비선형 방법의 초기 예상

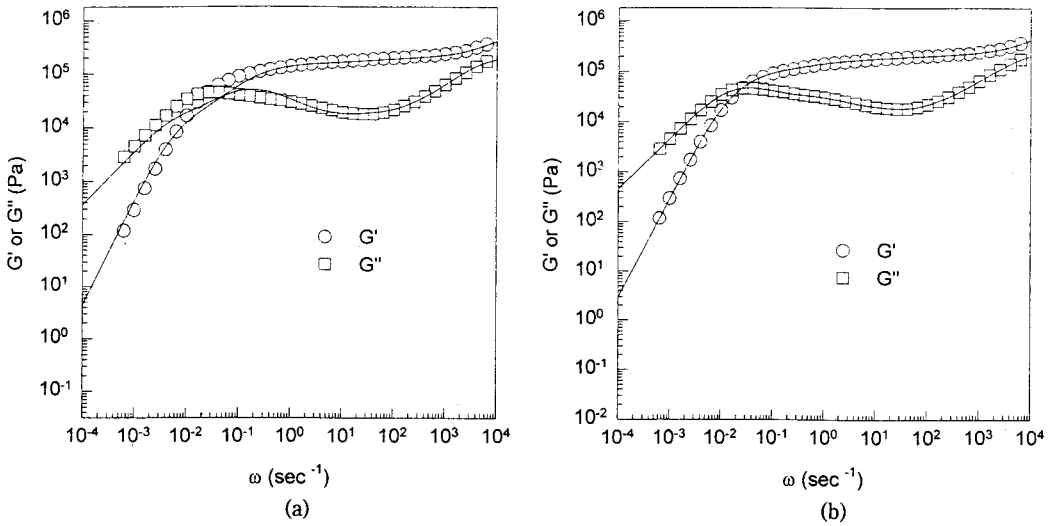


Fig. 5. Dynamic moduli of PS3: symbols are experimental data and lines are calculated by MGMM ($m=1.8$) with (a) linear regression, (b) nonlinear regression.

Table 2. Discrete relaxation spectrum of polystyrene samples obtained by GMM with nonlinear regression.

PS1		PS2		PS3		PS4	
$\tau_i(\text{sec})$	$G_i(\text{Pa})$	$\tau_i(\text{sec})$	$G_i(\text{Pa})$	$\tau_i(\text{sec})$	$G_i(\text{Pa})$	$\tau_i(\text{sec})$	$G_i(\text{Pa})$
2.02×10^1	1.247×10^3	4.87×10^0	1.061×10^4	1.67×10^2	4.826×10^3	6.24×10^3	3.687×10^4
2.02×10^1	1.410×10^4	1.54×10^0	7.240×10^4	4.83×10^1	6.913×10^4	1.33×10^3	7.311×10^4
2.21×10^0	3.264×10^4	2.73×10^{-1}	5.265×10^4	9.24×10^0	4.125×10^4	1.43×10^2	4.268×10^4
3.52×10^{-1}	4.283×10^4	4.89×10^{-2}	3.843×10^4	1.73×10^0	3.368×10^4	1.64×10^1	2.770×10^4
4.69×10^{-2}	3.865×10^4	9.13×10^{-3}	3.385×10^4	3.63×10^{-1}	2.574×10^4	1.94×10^0	1.607×10^4
7.17×10^{-3}	2.075×10^5	1.46×10^{-3}	5.432×10^4	6.80×10^{-2}	1.599×10^4	2.21×10^{-1}	1.094×10^4
7.47×10^{-4}	1.681×10^5	1.64×10^{-4}	1.993×10^5	1.49×10^{-2}	1.183×10^4	2.47×10^{-2}	1.011×10^4
3.30×10^{-5}		1.20×10^{-5}	1.353×10^6	3.58×10^{-3}	2.010×10^4	2.25×10^{-3}	2.802×10^4
				6.39×10^{-4}	5.178×10^4	3.19×10^{-4}	1.119×10^5
				9.74×10^{-5}	3.643×10^4	1.85×10^{-5}	1.324×10^6

값으로 선형회귀 결과를 사용하는 것이 가능하다는 것을 보여주고 있다.

GMM을 사용했을 때 비선형회귀 방법을 통해서 얻어진 폴리스티렌의 불연속 스펙트럼을 Table 2에 나타내었고, 단분산성 폴리스티렌의 fitting 결과와 완화시간 스펙트럼을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6을 보면 비선형 방법을 사용했을 때의 실험 데이터 fitting 결과가 만족스러움을 볼 수 있다. 또, Fig. 7에 나타난 스펙트럼을 보면 완화시간이 작은 영역에서는 탄성계수 G 가 분자량에 무관하게 동일한 기울기를 갖는 직선 상에 위치하고, 완화시간이 큰 영역에서는 탄성계수가 분자량에 크게 의존함을 알 수 있다. 즉, 분자량이 커질수

록 terminal 완화시간이 길어짐을 볼 수 있다. 이것은 완화시간이 작은 영역이 높은 주파수 영역의 데이터에 많은 영향을 받고, 큰 완화시간 영역이 낮은 주파수 영역 데이터에 영향을 받기 때문이다. 즉, 작은 완화시간 영역은 transition 영역을 나타내고, 큰 완화시간 영역은 terminal 영역을 나타낸다. 일반적으로 terminal 영역이 분자량에 크게 의존하기 때문에 큰 완화시간 영역이 분자량에 따라 달라지게 된다. 또, 작은 완화시간 영역에서는 완화시간이 커질수록 탄성계수는 감소하고, 큰 완화시간 영역에서는 시간이 커질수록 탄성계수가 커지는 경향을 볼 수 있다[18]. GMM에서 얻어진 PS2-PS4의 최대 완화시간 τ_{max} 가 분자량에 따라 어떻게 변화

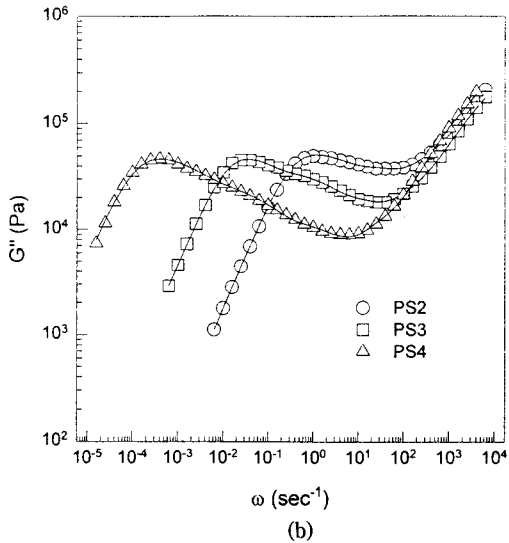
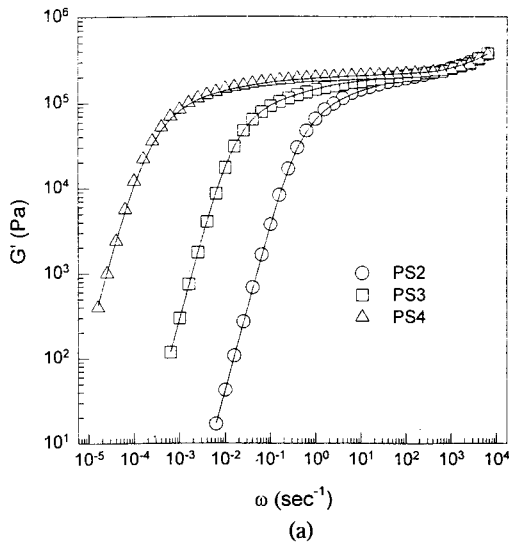


Fig. 6. Dynamic moduli of nearly monodisperse polystyrenes: (a) storage modulus (b) loss modulus. Lines are calculated by GMM.

하는가를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8을 보면 $\tau_{max} \propto M_w^{3.3}$ 의 관계가 있음을 알 수 있다. 이것은 일반적으로 알려진 것과 유사하다고 볼 수 있다.

Fig. 9에 다분산성인 PS1의 비선형 fitting 결과를 나타내었다. 이 결과를 보면 비선형 방법을 사용했음에도 불구하고 fitting 상태가 단분산성 고분자의 경우보다는 좋지 않음을 볼 수 있다. 특히 단분산성인 경우에는 없던 진동 현상이 나타났다[22]. 이것은 다분산성 고분자

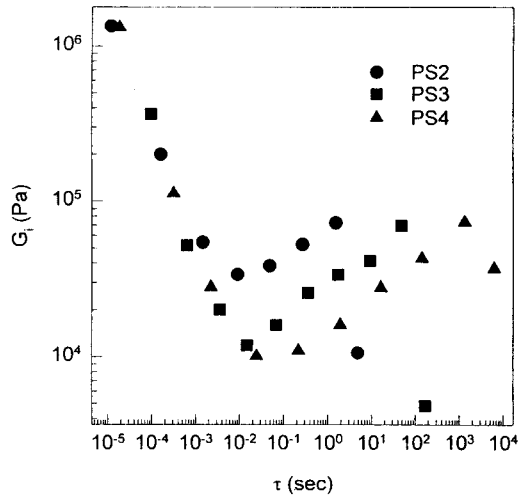


Fig. 7. Discrete relaxation spectrum obtained by GMM with nonlinear regression.

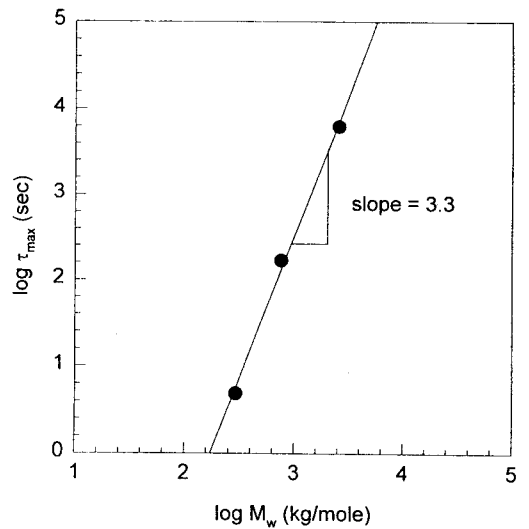


Fig. 8. Molecular weight dependence of the longest relaxation time τ_{max} .

의 경우는 여러 크기의 분자량을 갖는 고분자가 섞여 있기 때문에 GMM과 같이 하나의 완화시간에 모든 완화현상이 집중되었다고 가정하는 것은 문제가 있음을 보여주고 있다. 즉 실제의 고분자의 완화 현상을 불연속적인 완화시간 스펙트럼을 사용하여 나타내면 완화시간이 정의되지 않은 부분의 기여가 부정확하게 반영되기 때문에 이런 결과가 발생한다고 볼 수 있다. 이것은 완화시간의 수를 매우 크게 하면 해결할 수 있겠지만 완화시간의 수

를 크게 하는 것은 또 다른 문제를 발생시킨다. 완화시간의 수가 커짐에 따라 fitting을 통해서 얻어지는 탄성계수가 음수가 나타나기 시작한다[5]. 따라서, 불연속적인 완화시간 스펙트럼을 사용하는 것보다는 연속적인 완화시간 스펙트럼을 사용하는 것이 더 좋을 것이다.

본 논문에서는 GMM에서 완화시간 스펙트럼을 정의하기 위해서 사용하는 식(5)와 같은 delta 함수를 식

(23)에 나타난 바와 같이 분포가 있는 함수로 바꾼 MGMM을 사용하여 폴리스티렌의 완화시간 스펙트럼을 결정하였다. 식(23)의 스펙트럼 함수는 GMM과 비교하면 추가적인 파라미터 m 을 가지고 있다. 스펙트럼 함수의 분포를 결정하는 m 값은 고분자의 분자량 분포에 따라 달라진다. 단분산성 폴리스티렌의 경우에는 데이터 fitting의 결과가 GMM과 MGMM을 사용했을 때 별로 차이가 나지 않기 때문에 fitting결과는 따로 나타내지 않았다. 그러나, Fig. 10에 나타난 바와 같이 다분산성인 PS1의 경우에는 차이가 있음을 알 수 있다. MGMM으로 fitting을 할 때 m 값은 0.5를 사용하였다. 이 그림을 보면 GMM을 사용했을 때 보다 fitting이 좋아졌음을 알 수 있다. 특히 GMM을 사용하는 경우에는 비선형 방법을 사용했음에도 fitting결과가 많이 진동하고 있는 반면에 MGMM을 사용하여 fitting을 한 경우에는 fitting결과가 진동이 거의 없음을 볼 수 있다. 이것은 MGMM을 사용하는 경우에는 모든 완화시간의 기여를 고려해 줄 수 있기 때문이다.

MGMM을 이용할 때는 파라미터 m 값을 결정하는 것이 매우 중요한 역할을 한다. 즉, 부적절한 m 값을 사용하여 파라미터를 결정하면 fitting 상태가 만족스럽지 않게 되고, 따라서 얻어진 완화시간 스펙트럼이 고분자의 완화 현상을 제대로 나타내지 못하게 된다. 그러면, 파라미터 m 은 어떤 방법으로 결정할 것인가? m 값은 분자량 분포에 의존하는 값이기 때문에 분자량 분포를 알고 있는 경우에는 분자량 분포가 기준을 제시해 줄 수 있다. 분자량 분포는 점도 곡선을 통해서 어느 정도 예상할 수 있다. 분자량 분포가 매우 좁은 경우에는 1보다 큰 m 값을 사용하고 분자량 분포가 넓은 경우에는 1보다 작은 m 값을 사용하는 것이 첫번째 구분으로 볼 수 있다. 그 다음으로 파라미터 결정 후에 식(29)와 같이 계산되는 영점 점도가 또 하나의 기준이 된다. m 값이 조금 달라지면 실험 데이터의 fitting 상태는 비슷하더라도 얻어지는 영점 점도는 달라진다. 따라서, 영점 점도를 잘

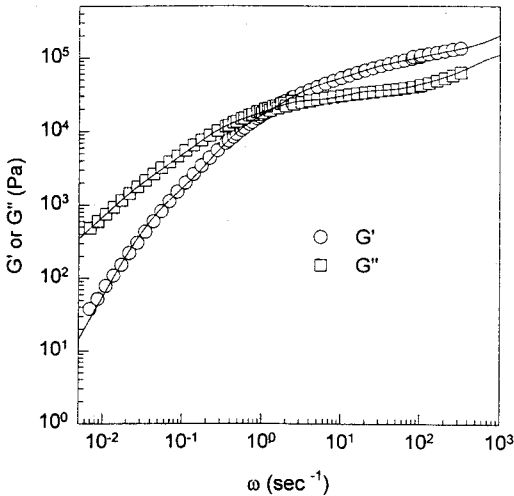


Fig. 9. Dynamic moduli of PS1: symbols are experimental data and lines are calculated by GMM with nonlinear regression.

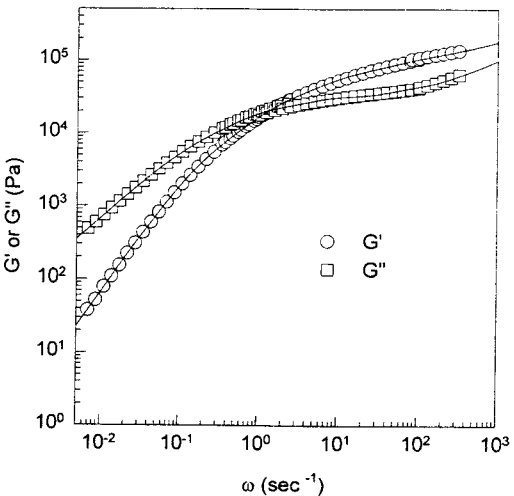


Fig. 10. Dynamic moduli of PS1: symbols are experimental data and lines are calculated by MGMM with nonlinear regression ($m=0.5$).

Table 3. Zero shear viscosity obtained from various models.

Sample	Carreau model	GMM (Pa.s)	MGMM (Pa.s)
PS1	7.3995×10^4	7.0241×10^4	7.3012×10^4
PS2	1.7769×10^5	1.8007×10^5	1.7749×10^5
PS3	4.6020×10^6	4.5993×10^6	4.6012×10^6
PS4	3.2281×10^8	3.3382×10^8	3.2584×10^8

예측할 수 있는 m 값을 사용하는 것이 좋다. 본 논문에서는 모든 폴리스티렌의 영점 점도를 Carreau 모델(25)을 이용하여 계산하였다. Carreau 모델을 이용하여 계산한 영점 점도와 GMM과 MGMM을 이용하여 계산한 영점 점도를 Table 3에 나타내었다. 이것을 보면 GMM보다 MGMM이 Carreau 모델에 의하여 예측된 영점 점도에 더 가까운 영점 점도를 예측하고 있음을 알 수 있다. 계산에서 얻어진 m 값을 보면 다분산지수가 거의 유사한 단분산성 폴리스티렌인 PS2, PS3, PS4의 경우에 비슷한 값인 1.7 정도가 얻어졌고, 다분산성인 PS1의 경우에는 0.5가 얻어졌다. 이것을 보면 분자량 분포가 넓어질수록 완화시간 스펙트럼을 나타내는 함수를 폭이 넓은 형태로 사용해야 함을 알 수 있다.

MGMM으로 얻어진 파라미터를 Table 4에 나타내었다. MGMM을 사용한 fitting에서 얻어진 파라미터는 GMM에서 얻어진 파라미터와 직접적인 관련은 없고 GMM의 탄성계수 G' 와 $H(\tau)$ 는 식(31)을 사용하여 관련지을 수 있다. 그렇지만 두 모델에서 얻어지는 파라미터의 경향성은 유사함을 볼 수 있다. 즉 완화시간이 작은 영역에서는 완화시간이 커질수록 G' 와 H' 가 감소하고, 완화시간이 큰 영역에서는 완화시간이 커질수록 G' 와 H' 가 증가하고 있다. 이렇게 결정된 파라미터를 사용하여 연속 완화시간 스펙트럼 $H(\tau)$ 를 결정할 수 있었다. Fig. 11에 나타난 단분산성 폴리스티렌의 연속 스펙트럼을 보면 GMM의 탄성계수와 유사한 결과를 볼 수 있다. 즉 작은 완화시간 영역에서는 분자량의 크기에 관

Table 4. Weight of relaxation spectrum function of polystyrene samples obtained by MGMM with nonlinear regression.

PS1 (m=0.5)		PS2 (m=1.7)		PS3 (m=1.8)		PS4 (m=1.6)	
τ (sec)	H_i (Pa)	τ (sec)	H_i (Pa)	τ (sec)	H_i (Pa)	τ (sec)	H_i (Pa)
9.93×10^1	3.532×10^1	1.34×10^1	1.033×10^2	4.17×10^1	1.073×10^5	4.45×10^3	3.988×10^4
1.39×10^1	7.615×10^2	1.49×10^0	1.127×10^3	2.18×10^0	5.383×10^4	1.94×10^3	7.171×10^4
1.92×10^0	2.147×10^4	1.33×10^{-1}	5.017×10^4	2.86×10^{-1}	2.211×10^4	1.93×10^2	4.643×10^4
2.65×10^{-1}	5.826×10^4	2.11×10^{-2}	4.179×10^4	5.28×10^{-2}	1.855×10^4	1.51×10^1	3.481×10^4
3.60×10^{-2}	4.688×10^4	1.74×10^{-3}	7.210×10^4	4.17×10^{-3}	2.899×10^4	6.80×10^{-1}	1.879×10^4
5.49×10^{-3}	7.528×10^4	1.11×10^{-4}	3.044×10^5	4.04×10^{-4}	9.305×10^4	2.18×10^{-2}	1.732×10^4
7.03×10^{-4}	7.057×10^4	1.32×10^{-5}	1.072×10^6	5.62×10^{-5}	5.216×10^5	5.35×10^{-4}	1.242×10^5
1.02×10^{-4}	7.399×10^5					1.72×10^{-5}	1.150×10^5
						3.80×10^{-5}	6.836×10^5

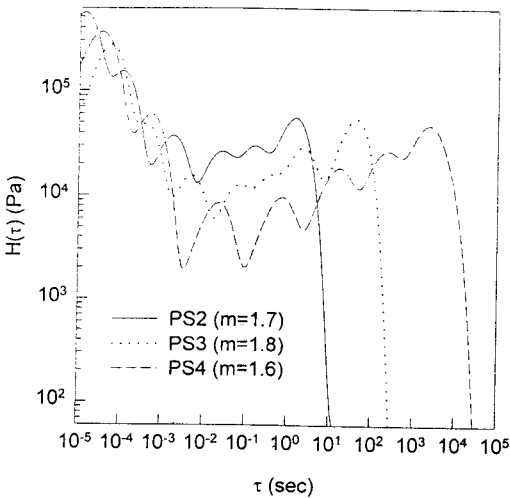


Fig. 11. Continuous relaxation spectrum of nearly monodisperse polystyrenes obtained by MGMM with nonlinear regression.

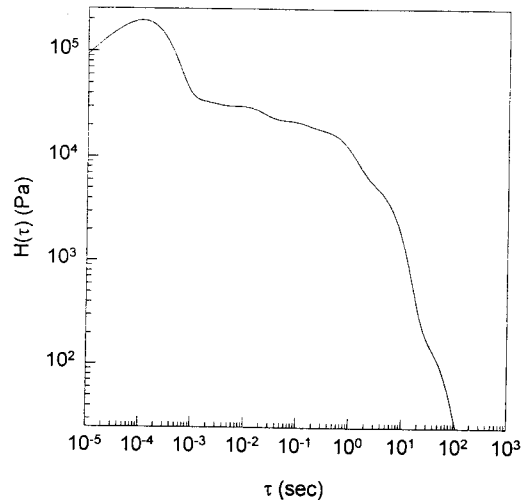


Fig. 12. Continuous relaxation spectrum of polydisperse PS1 obtained by MGMM (m=0.5) with nonlinear regression.

계없이 일정한 형태의 완화시간 스펙트럼을 나타내지만 큰 완화시간 영역에서는 분자량이 커질수록 스펙트럼이 오른쪽으로 이동함을 볼 수 있다. 그리고, 완화시간이 큰 영역에서는 두드러진 terminal 완화시간을 결정할 수 있다. 얻어진 연속 스펙트럼을 보면 비선형 방법으로 결정된 완화시간 부근에서 진동함을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 m 값이 클 때는 각각의 모드

에서의 완화시간 스펙트럼이 매우 분포가 좁은 함수이기 때문이다. 실제 고분자의 완화시간 스펙트럼이 진동 현상이 있는지를 단정지어 말할 수는 없을 것이다(8). 다분산성인 PS1의 완화시간 스펙트럼을 Fig. 12에 나타내었다. 이 그림을 보면 단분산성 폴리스티렌에서 보이는 스펙트럼의 진동 현상이 없다. 이것은 작은 m 값을 사용한 경우에는 여러 완화시간에서의 기여가 합쳐져서 완만한 형태로 나타나기 때문이다. 이 경우에는 Fig. 11의 경우와는 달리 두드러진 terminal 완화시간을 명확하게 결정할 수 없다. 즉 terminal 영역을 하나의 완화시간을 사용하여 나타낼 수 없음을 보인다.

연속 스펙트럼은 식 (31)과 식(32)을 이용하여 불연속 스펙트럼으로 바뀔 수 있다. Fig. 13에 이렇게 MGMM으로부터 얻어진 불연속 스펙트럼을 GMM에서 얻어진 불연속 스펙트럼과 함께 나타내었다. 이것을 보면 연속 스펙트럼으로부터 얻어진 불연속 스펙트럼이 GMM에서 얻어진 불연속 스펙트럼과 잘 일치함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 분자량 분포가 넓은 경우나, 분자량 분포가 좁은 경우 모두 비슷하게 얻어졌다. 따라서, 계산상의 편리함 때문에 불연속 스펙트럼이 필요한 경우에는 연속 스펙트럼으로부터 쉽게 불연속 스펙트럼을 계산해 낼 수 있음을 알 수 있다. 즉 MGMM을 사용하여 완화시간 스펙트럼을 계산하면 고분자의 완화 현상에 관심이 있는 경우에는 연속 완화시간의 형태로 스펙트럼을 나타낼 수 있고, 또 다른 양을 계산하는 목적에 사용하기 위해서는 불연속적인 형태로 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

MGMM을 두개의 peak를 갖는 완화시간 스펙트럼으로부터 얻어진 모의 데이터와 폴리스티렌의 동적 실험 데이터인 G' 과 G'' 에 적용하여 연속 완화시간 스펙트럼을 결정하였고, GMM을 사용했을 때 얻어지는 불연속 완화시간 스펙트럼과 비교하였다. 모의 데이터에 GMM과 MGMM을 적용하였을 때 선형 방법과 비선형 방법을 사용하여 계산한 결과를 보면 비선형 방법을 사용하여 계산하는 것이 원래의 완화시간 스펙트럼을 잘 재현함을 알 수 있었다. 이것은 같은 수의 완화시간을 사용할 때 비선형 방법과 같이 완화시간을 변수로 놓고 계산하는 것이 최적의 완화시간을 결정할 수 있기 때문이다. 또, 완화시

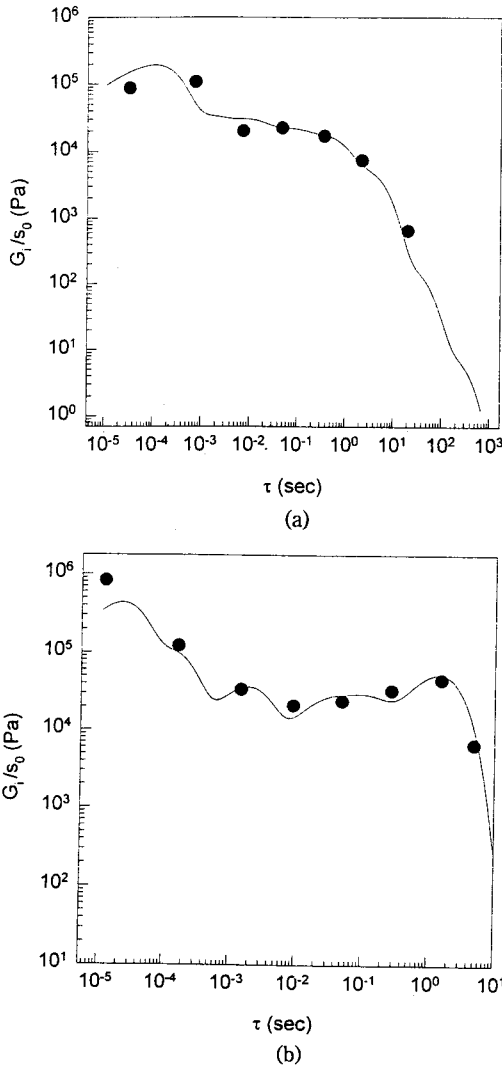


Fig. 13. Normalized discrete relaxation spectrum of (a) PS1 and (b) PS2; line is obtained from continuous relaxation spectrum of MGMM and symbols are obtained from discrete relaxation spectrum of GMM.

간 스펙트럼을 계산할 때 사용하는 완화시간의 수가 얻어지는 스펙트럼에 많은 영향을 주는 것을 볼 수 있었다. 즉, 완화시간의 수가 충분하지 않으면 원래의 완화시간 스펙트럼의 형태를 제대로 나타내지 못함을 볼 수 있었다. MGMM과 GMM을 비교하면 사용한 완화시간의 수가 작은 경우에는 MGMM이 GMM보다 원래의 스펙트럼의 형태를 잘 나타내었다. 이것은 MGMM이 완화시간 사이의 스펙트럼 값을 연속적인 함수 형태로 나타내기 때문에 불연속적인 형태로 스펙트럼이 나타나는 GMM보다는 작은 수의 완화시간을 갖는 경우에 더 좋은 결과를 보여주기 때문이다. 또, MGMM에서 사용한 함수 형태는 완화시간 스펙트럼을 수학적으로 구하는 inversion transform 방법에서 얻어진 것이기 때문에 좀 더 의미가 있다고 볼 수 있다.

단분산성 폴리스티렌과 다분산성 폴리스티렌에 MGMM을 적용하였을 때 폴리스티렌의 다분산지수 값에 따라 얻어지는 파라미터 m 값이 달라졌다. 즉, 다분산지수 값이 커질수록 m 값이 작아짐을 볼 수 있었다. 또, 단분산성 폴리스티렌의 경우에는 완화시간 스펙트럼이 fitting에서 결정된 완화시간 부근에서 진동하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 폴리스티렌의 완화 현상이 주어진 시간 부근에서 집중되어 있음을 보여준다. 또, 다분산성인 경우에는 단분산성인 경우와는 다르게 두드러진 terminal 완화시간을 볼 수 없었다. 또, MGMM에서 얻어진 연속 스펙트럼은 불연속 스펙트럼의 형태로 쉽게 바뀔 수 있고, 이렇게 얻어진 불연속 스펙트럼은 GMM에서 얻어진 불연속 스펙트럼과 잘 일치함을 알 수 있었다.

- G_m' : approximate storage modulus of order m
- G_m'' : approximate loss modulus of order m
- $H(\tau)$: continuous relaxation time spectrum
- H_i : weight of relaxation spectrum function
- $H_m(\tau)$: approximate relaxation time spectrum of order m
- N : number of relaxation time used for calculation of relaxation spectrum
- m : approximation order or a new parameter in MGMM
- M : number of data points
- M_w : weight average molecular weight
- t : time
- s_0 : normalization factor of relaxation spectrum
- U : column orthogonal matrix
- V : orthogonal matrix
- W : diagonal matrix composed by singular value

그리스 문자

- $\delta(\tau)$: delta function
- $\Gamma(m)$: gamma function
- η_0 : zero shear viscosity
- τ : relaxation time
- τ_i : discrete relaxation time
- ω : frequency

기 호

- a : ratio of successive relaxation times
- A : matrix for calculation of singular values
- B : matrix composed of experimental storage and loss modulus
- D_i : factorial function
- G : matrix composed of elastic modulus
- $G(t)$: relaxation modulus
- G_i : elastic modulus corresponding to relaxation time
- G' : storage modulus
- G'' : loss modulus

참고문헌

1. N. W. Tschoegl, "The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior", Springer-Verlag, Heidelberg, New York, 1989.
2. J. K. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd Ed., Wiley, New York, 1980.
3. R. B. Bird, C. F. Curtiss, R. C. Armstrong, and O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids", vol. 2, 2nd Ed., Wiley, New York, 1987.
4. J. Honerkamp, *Rheol. Acta* **28**, 368 (1989).
5. J. Honerkamp and J. Weese, *Macromolecules* **22**, 4372 (1989).
6. C. Elster, J. Honerkamp, and J. Weese, *Rheol. Acta* **31**, 161 (1992).

7. J. Weese, *Comput. Phys. Commun.* **69**, 99 (1992).
8. J. Honerkamp and J. Weese, *Rheol. Acta* **32**, 65 (1993).
9. D. W. Mead, *J. Rheol.* **38**(6), 1769 (1994).
10. I. Emri and N. W. Tschoegl, *Rheol. Acta* **32**, 311 (1993).
11. I. Emri and N. W. Tschoegl, *Rheol. Acta* **32**, 322 (1993).
12. I. Emri and N. W. Tschoegl, *Rheol. Acta* **33**, 60 (1994).
13. M. Baumgaertel and H. H. Winter, *Rheol. Acta* **28**, 511 (1989).
14. M. Baumgaertel, A. Schausberger, and H. H. Winter, *Rheol. Acta* **29**, 400 (1990).
15. N. Orbey and M. D. Dealy, *J. Rheol.* **35**(6), 30 (1991).
16. R. Fulchiron, V. Verney, A. Michel, and J. C. Roustant, *Polym. Eng. Sci.* **35**(6), 513 (1995).
17. M. Baumgaertel, M. E. De Rosa, J. Machado, M. Masse, and H. H. Winter, *Rheol. Acta* **31**, 75 (1992).
18. M. Baumgaertel and H. H. Winter, *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **44**, 15 (1992).
19. K. H. Ahn and D. J. Klingenberg, *J. Rheol.* **38**(3), 713 (1994).
20. Ilsoon Lee, *M.S. Thesis*, Seoul National Univ. (1995).
21. H. M. Laun, *Rheol. Acta* **17**, 1 (1978).
22. W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, "Numerical Recipes in FORTRAN: the Art of Scientific Computing", Cambridge University, Cambridge, 1988.
23. A. Schausberger, G. Schindlauer, and H. Janeschitz-Kriegl, *Rheol. Acta* **24**, 220 (1985).
24. C. A. Hieber and H. H. Chiang, *Rheol. Acta* **28**, 321 (1989).